

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-133722

(43)Date of publication of application : 10.05.2002

(51)Int.Cl.

G11B 7/24
B41J 2/01
C09D 5/00
C09D201/00

(21)Application number : 2000-320091

(71)Applicant : MITSUI CHEMICALS INC

(22)Date of filing : 19.10.2000

(72)Inventor : SUDA SATORU
YOKOTA CHIAKI
YANAGIMACHI MASATOSHI
HOSHINO FUTOSHI
ISHIDA TADASHI

(54) OPTICAL RECORDING MEDIUM

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an optical recording medium for inkjet recording with high gloss and superior in ink absorptivity, coloring concentration, water resistance, light resistance, and yellowing resistance.

SOLUTION: This optical recording medium composed by sequentially laminating a recording layer, a metallic reflective layer, and two or more protective layers on a transparent substrate is a printable optical recording medium having at least one or more layers containing cationic organic particles on the optical recording medium.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-133722

(P2002-133722A)

(43) 公開日 平成14年 5 月10日 (2002. 5. 10)

| (51) Int.Cl. ⁷ | 識別記号 | F I | テームコード*(参考) |
|--------------------------------------|-------|--------------|-------------------|
| G 1 1 B 7/24 | 5 7 1 | G 1 1 B 7/24 | 5 7 1 A 2 C 0 5 6 |
| | 5 3 4 | | 5 3 4 F 4 J 0 3 8 |
| | 5 3 5 | | 5 3 5 A 5 D 0 2 9 |
| | | | 5 3 5 B |
| | | | 5 3 5 K |
| 審査請求 未請求 請求項の数10 O L (全 11 頁) 最終頁に続く | | | |

| | | | |
|-----------|-----------------------------|----------|--|
| (21) 出願番号 | 特願2000-320091(P2000-320091) | (71) 出願人 | 000005887 三井化学株式会社 東京都千代田区霞が関三丁目2番5号 |
| (22) 出願日 | 平成12年10月19日(2000. 10. 19) | (72) 発明者 | 須田 覚 千葉県茂原市東郷1900 三井化学株式会社 内 |
| | | (72) 発明者 | 横田 千秋 千葉県茂原市東郷1900 三井化学株式会社 内 |
| | | (72) 発明者 | 柳町 昌俊 千葉県茂原市東郷1900 三井化学株式会社 内 |
| | | 最終頁に続く | |

(54) 【発明の名称】 光記録媒体

(57) 【要約】

【目的】 本発明の目的は、上記の課題を解決するために高光沢でインク吸収性に優れ、且つ、発色濃度、耐水性、耐光性、耐黄変性に優れたインクジェット記録用光記録媒体を提供することにある。

【構成】 透明基板上に記録層、金属反射層、2層以上の保護層を順次積層してなる光記録媒体において、光記録媒体上にカチオン性有機粒子を含有する層を少なくとも1層以上有するプリンタブル光記録媒体である。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 透明基板上に記録層、金属反射層、2 層以上の保護層を順次積層してなる光記録媒体において、表面に露出している親水性表面保護層がカチオン性有機粒子を含有するプリンタブル層を少なくとも 1 層以上有する光記録媒体。

【請求項 2】 前記プリンタブル面表面に $4 \mu\text{l}$ の純水を滴下し、滴下 0.1 秒後における吸水量が $0.10 \sim 4.00 \mu\text{l}$ であり、且つ又は、角度 75° における光沢度が 50 以上であることを特徴とする請求項 1 記載の光記録媒体。

【請求項 3】 前記プリンタブル面表面に $4 \mu\text{l}$ の純水を滴下し、滴下 0.1 秒後における液滴と記録面表面の接触面積あたりの吸水量が、 $0.10 \sim 4.00 \mu\text{l} / \text{cm}^2$ であることを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載の光記録媒体。

【請求項 4】 前記カチオン性有機粒子が、熱可塑性樹脂粒子であることを特徴とする請求項 1～3 のいずれかに記載の光記録媒体。

【請求項 5】 前記カチオン性有機粒子が、アクリル系ポリマー（アクリル酸エステル及び／又はメタクリル酸エステルの重合体又は共重合体）、MBR 系ポリマー（メチルメタクリレートブタジエン共重合体）、SBR 系ポリマー（スチレンブタジエン共重合体）、ウレタン系ポリマー、エポキシ系ポリマー、EVA 系ポリマー（エチレン酢酸ビニル共重合体）、メラミン系ポリマー、尿素系ポリマー又はオレフィン系ポリマーの中から選択される 1 種ならびにこれらの 2 種以上の共重合体の材料から選択される有機粒子であることを特徴とする請求項 1～4 のいずれかに記載の光記録媒体。

【請求項 6】 前記カチオン性有機粒子が、(A) アクリル酸アルキルエステル及び／又はメタクリル酸アルキルエステルと、(B) アミノ基含有アクリレート系モノマー及び／又はアミノ基含有メタクリレート系モノマー、さらに (C) その他の共重合可能なモノマーとを共重合して得られるカチオン性エマルジョン粒子であることを特徴とする請求項 1～5 のいずれかに記載の光記録媒体。

【請求項 7】 前記カチオン性有機粒子のガラス転移温度が、 65°C 以上であることを特徴とする請求項 1～6 のいずれかに記載の光記録媒体。

【請求項 8】 前記カチオン性有機粒子を含有する層が、記録面表面の最外層にあることを特徴とする請求項 1～7 のいずれかに記載の光記録媒体。

【請求項 9】 前記カチオン性有機粒子を含有する層中に、無機粒子が含有されていないことを特徴とする請求項 1～8 のいずれかに記載の光記録媒体。

【請求項 10】 前記カチオン性有機粒子を含有する層が、光記録媒体の保護層上、又は顔料を含む UV 硬化樹脂上又はプラスチック基板上に塗設されることを特徴と

する請求項 1～9 のいずれかに記載の光記録媒体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、光記録媒体、特に表面に筆記用具やインクジェットプリンターや熱転写型プリンターで書き込みができる光記録媒体に適用されるものであり、特に、市販のプリンター専用紙に匹敵した光沢と吸水性を有する光記録媒体に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 現在広く一般に普及しているコンパクトディスク (CD) やレーザーディスク (登録商標) (LD) のような再生専用型の光記録媒体は、通常スタンパと呼ばれる原盤を基にして射出成形法によって情報を持つ基板を製造する。この方法では、同じ情報を持つ媒体を安価にかつ大量に製造することは可能であるが、スタンパが非常に高価なため少量の媒体を作成するにはむいていない。また、近年の情報化社会の進展に伴い、磁気記録媒体よりも高密度記録が切望されてきた。そこで少量の情報記録媒体を作成するため、あるいは利用者が自由にデータを記録、保存を行うための光記録媒体が開発されてきている。

【0003】 光記録媒体には、情報の記録および再生が可能な追記型と、記録後データの消去が可能な書換型の二種類に分けられる。その中で、単板構造の追記型コンパクトディスクは CD-R と呼ばれ、通常の再生専用 CD と互換性をもつことから爆発的に利用者が増えてきている。この CD-R はデータの入っていない媒体を購入したのち利用者がデータを書き込むために、媒体にどんな情報が記録されているか何らかの方法でわかるようにしなければならない。

【0004】 一般にタイトル等を表示する方法には、油性フェルトペンで表面に手で書く方法がとられるが、CD-R にデータを入れたのちに末端ユーザーに媒体を販売する場合には手書きは好まれない。一方、プロッピードディスクのような紙やフィルムのラベルを貼る方法はプリンターできれいにデザインされた文字や絵をプリントできる利点があるが、ディスク全面に文字を入れたい場合、大きな面積のドーナツ型のラベルを用いる必要があり、位置を合わせて貼るのは非常に難しい。また、剥がれかかった場合、装置内で剥離しひっかかる恐れがある。

【0005】 これらの用途から、媒体の光入射面の反対側に親水性のコート層を施し、インクジェットプリンター等を用いて記録内容等をプリントする方法が実用化され、これに対応した特殊な表面を有するプリンタブル光記録媒体が市販されている。インクジェットプリント方式は、インクの微小液滴を種々の作動原理により飛翔させて紙等の記録シートに付着させ、画像・文字等の記録を行うものである。該記録方式は、高速、低騒音、多色化が容易、記録パターンの融通性が大きい、現像及び定

着が不要等の特徴があり、漢字を含め各種図形及びカラー画像等の記録装置として、種々の用途において急速に普及している。更に多色インクジェット方式により形成される画像は、解像度及び色再現範囲の拡大により、製版方式による多色印刷やカラー写真方式による印画に比較して遜色ない記録を得ることが可能であり、作成部数が少なく済む用途では写真技術によるものよりも安価であることからフルカラー画像記録分野にまで広く応用されつつある。

【0006】新井らは、特開平8-102008、特開平7-44888においてプリンタブル層に親水性ポリマー、あるいはモノマーを塗布することによって、インクジェットインクの定着性を向上させることを提案している。また、特開平8-77603においては、水溶性ポリマーとしてビニルピロリドンポリマーを80wt%以上含有するプリンタブル層の提案・開示を行っている。一方で、インクジェット方式を利用したプリンターは、市場からの更なる画像の品質向上に対する要求のために、高解像度化、色再現範囲の拡大が図られており、これにはインクの吐出量を多くすることで対応している。従って、吐出量に見合ったインク受容量の増大がプリンタブル層の重要な技術課題となっており、高インク受容量の確保や発色性の良好な塗層の塗設が不可欠となっている。加えて、光沢、色相等の外観も銀塩写真や印刷用紙に類似することが要望され、従来からあるプリンタブル光記録媒体ではこれらの要望に応えられなくなってきた。

【0007】特に、従来の技術では光沢を付与すると、プリンタブル層に要求される重要な特性であるインク吸収性が欠如してしまう問題が付随して生じる。該吸収を確保するには、空隙量の大きな塗層を設ける必要があり、該塗層の塗被組成物に多量の無機粒子を適用してきたが、塗層表面は該粒子の影響を受けて粗い表面となるため、光沢の低い、所謂マット調と呼ばれるものしか得られず、現行技術でインク吸収と光沢を得ることは難しいのが現状である。

【0008】例えば、特開平7-272441では、プリンタブル表面層にスメクタイトを1~50wt%含有するようなプリンタブルが、また特開平7-272442では、プリンタブル表面層にアルコール可溶性ナイロンを含むプリンタブルが、また特開平8-96409では、フィラーを含有するプリンタブルが提案されているが、前述のような光沢のある、耐水性に優れた、かつインク吸収性の良好なプリンタブルは得られていない。

【0009】また、一般的に、インクジェット記録方法のインク液は、水を主成分とした溶媒の中にアニオン性の水溶性染料を溶解させているため、インク吸収性を重視した設計、例えば、無機粒子を多量に使用し空隙を増すことによって、インク吸収性を向上させた場合、染料がプリンタブル層内部へ深く浸透し、発色濃度が低下す

るといった問題が生じる。発色濃度を向上させるためには、インク中の染料を可能な限りプリンタブル表層に固定化させる必要がある。また耐水性の向上、つまりはプリンタブル層表面が水と接触したときに染料が脱離しないようにするためにも、染料をプリンタブル表層に固定化させる必要がある。この問題を解決するために、塗層にカチオン性ポリマーを含有させ、アニオン性染料を固定化させる方法が提案されている。例えば、特開平9-73662では、印刷受層にイオン性表面を持つことを特徴とするプリンタブルが提案されているが、カチオン性ポリマー量を増やすと、無機粒子含有量が減少するため、インク吸収性の確保が難しくなるという問題がある。

【0010】さらに、近年、インクジェット記録方式の技術進歩により、鮮明な画像と優れた印字品質を得ることが可能となり、写真に匹敵する様な画質を得ることが可能となってきた。ただし写真と比較して、耐光性、つまり長期に保存された場合での印刷画像の退色や、耐黄変性、つまり長期に保存された場合でのプリンタブル層表面の黄変に問題がある。プリンタブル層のインク吸収性の確保のために含有させている一般的な無機粒子としてはシリカ、アルミナが好ましく使用されているが、微細になるほど表面積は劇的に増加し、該無機粒子の表面活性が高いために、耐光性や耐黄変性を著しく低下させるといった問題がある。

【0011】以上のことから、現行技術の対応では、高光沢・インク吸収性・発色濃度・耐水性・耐光性・耐黄変性を全て満足させるプリンタブル光記録媒体を得ることは難しいのが現状である。

【0012】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、上記の課題を解決するために高光沢でインク吸収性に優れ、且つ、発色濃度、耐水性、耐光性、耐黄変性に優れたインクジェット記録用光記録媒体を提供することにある。

【0013】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記の問題を解決すべく、鋭意検討した結果、光記録媒体上の少なくとも1層以上に特定のカチオン性有機粒子を含有した層を設け、さらに特定の吸液量と光沢を有するプリンタブル層が、高光沢でインク吸収性に優れ、且つ、発色濃度及び耐光性、耐黄変性に優れたものであることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0014】即ち、本発明は、以下の〔1〕~〔10〕に記載した事項により特定される。

〔1〕透明基板上に記録層、金属反射層、2層以上の保護層を順次積層してなる光記録媒体において、光記録媒体上にカチオン性有機粒子を含有する層を少なくとも1層以上有するプリンタブル光記録媒体。

〔2〕前記プリンタブル光記録媒体表面に4 μ lの純水を滴下し、滴下0.1秒後における吸水量が0.10~

4.00 μ l であり、且つ角度 75° における光沢度が 50 以上であることを特徴とする [1] 記載のプリンタブル光記録媒体。

[3] 前記記録シートの記録面表面に 4 μ l の純水を滴下し、滴下 0.1 秒後における液滴と記録面表面の接触面積あたりの吸液量が、0.10 ~ 4.00 μ l / cm^2 であることを特徴とする [1] ~ [2] のいずれかに記載のプリンタブル光記録媒体。

[4] 前記カチオン性有機粒子が、熱可塑性樹脂粒子であることを特徴とする [1] ~ [3] のいずれかに記載のプリンタブル光記録媒体。

[5] 前記カチオン性有機粒子が、アクリル系ポリマー（アクリル酸エステル及び／又はメタクリル酸エステルの重合体又は共重合体）、MBR 系ポリマー（メチルメタクリレート・ブタジエン共重合体）、SBR 系ポリマー（スチレン・ブタジエン共重合体）、ウレタン系ポリマー、エポキシ系ポリマー、EVA 系ポリマー（エチレン・酢酸ビニル共重合体）、メラミン系ポリマー、尿素系ポリマー又はオレフィン系ポリマーの中から選択される 1 種ならびにこれらの 2 種以上の共重合体の材料から選択される有機粒子であることを特徴とする [1] ~ [4] のいずれかに記載のプリンタブル光記録媒体。

[6] 前記カチオン性有機粒子が、(A) アクリル酸アルキルエステル及び／又はメタクリル酸アルキルエステルと、(B) アミノ基含有アクリレート系モノマー及び／又はアミノ基含有メタクリレート系モノマー、さらに (C) その他の共重合可能なモノマーとを共重合して得られるカチオン性エマルジョン粒子であることを特徴とする [1] ~ [5] のいずれかに記載のプリンタブル光記録媒体。

[7] 前記カチオン性有機粒子のガラス転移温度が、65℃以上であることを特徴とする [1] ~ [6] のいずれかに記載のプリンタブル光記録媒体。

[8] 前記カチオン性有機粒子を含有する層が、記録面表面の最外層にあることを特徴とする [1] ~ [7] のいずれかに記載のプリンタブル光記録媒体。

[9] 前記カチオン性有機粒子を含有する層中に、無機粒子が含有されていないことを特徴とする [1] ~ [8] のいずれかに記載のプリンタブル光記録媒体。

[10] 前記カチオン性有機粒子を含有する層が、光記録媒体の保護層上、又は顔料を含む UV 硬化樹脂上又はプラスチック基板上に塗設されることを特徴とする [1] ~ [9] のいずれかに記載のプリンタブル光記録媒体。

【0015】

【発明の実施の形態】本発明のプリンタブル光記録媒体とは、透明基板上に記録層、金属反射層、2 層以上の保護層を順次積層してなる光記録媒体において、表面に露出している親水性表面保護層がカチオン性有機粒子を含有するプリンタブル層を少なくとも 1 層以上有する光記

録媒体であって、プリンタブル層が特定の吸液量と光沢を有することを特徴とする光記録媒体である。

【0016】以下、詳細に説明する。

【吸液量の測定方法】本発明における記録面表面の吸液量とは、20℃、65%RH の環境下で水平に保持した試料の記録面表面に純水 4 μ l の水滴を垂直に着滴させ、着滴 0.1 秒後における吸液量を測定したものである。プリンタブル面におけるインクの吸液は、インク着滴後、非常に短時間で多量のインクを吸液する必要がある。これは着滴後徐々にインクを吸液すると、にじみが生じ画質が低下するためである。

【0017】上記した吸液量は、具体的には以下の如く求める。測定は FIBRO 社製 DAT（動的吸収特性試験器）1100 DAT MKII 機などを用いて行うことができる。まず、試料表面に 4 μ l の純水を滴下し、滴下後の状態をビデオ撮影する。その後、ビデオ画像から 0.1 秒後の着滴した液滴の接触角と直径から試料表面に残存する液量を算出し、この量と滴下した液滴量の差から吸液量を算出するというシステムである。そして、ここで算出される吸液量の単位は体積（ μ l）である。さらに、この値を着滴した液滴の直径から算出される接触面積で除すれば、単位面積あたりの吸液量（ μ l / cm^2 ）が算出できる。具体的な算出式は以下の通りである。

単位面積あたりの吸液量（ μ l / cm^2 ）= 吸液量（ μ l） / {（液滴の直径（cm） / 2）² × π }

ここで、吸液量を 2 種類の単位で表記する意味は、以下の通りである。

【0018】例えば、体積単位（ μ l）で表される吸液量が多い場合には、インク吸収性が優れるため乾燥は早い、単位面積あたりの吸液量（ μ l / cm^2 ）が低い場合には、記録シート表面上における液滴の広がりが多いことを意味しているため、にじみが生じやすく、画質が低下する場合がある。従って単位面積あたりの吸液量（ μ l / cm^2 ）の高いものが、より好ましい。

【0019】本発明のプリンタブル光記録媒体は、プリンタブル面表面に純水 4 μ l の水滴を垂直に着滴させ、着滴 0.1 秒後における吸液量を測定した場合に、吸液量が 0.10 ~ 4.00 μ l のものであり、好ましくは 0.30 μ l ~ 4.00 μ l、より好ましくは 0.50 μ l ~ 4.00 μ l である。吸液量が小さいとインク吸収性が劣り易く、乾燥性が低下する場合がある。また、滴下する純水が 4 μ l であるため、吸液量が 4.00 μ l を超えることは有り得ない。

【0020】さらに、本発明のプリンタブル光記録媒体における吸液量としては、単位面積あたりの吸液量（ μ l / cm^2 ）が、0.10 ~ 4.00 μ l / cm^2 であることが好ましく、より好ましくは 0.50 ~ 4.00 μ l / cm^2 、さらに好ましくは 1.00 ~ 4.00 μ l / cm^2 である。吸液量が小さいとインク吸収性が劣り

易く、インクのおふれ出しによる画像の低下が生じる場合がある。また、吸液量が大きい場合には耐水性や発色濃度の低下が生じる場合がある。

【0021】〔光沢の測定方法〕本発明における光沢とは、JIS Z 8741に基づき、プリンタブル表面の75°での光沢度を測定したものである。例えば変角光沢計 GM-3D型（村上色彩技術研究所社製）等で測定することができる。本発明の記録シートとしては、75°における光沢が、50以上、好ましくは60以上のものである。50未満では、光沢が不十分となり易く、光沢を有するプリンタブル光記録媒体とは言い難くなる場合がある。

【0022】〔カチオン性有機粒子〕本発明におけるカチオン性有機粒子の好ましい態様としては、アミノ基のようなカチオン性官能基を有する水不溶性の熱可塑性ポリマー粒子であり、ポリマー種としてはアクリル系ポリマー（アクリル酸エステル及び／又はメタクリル酸エステルの重合体又は共重合体）、MBR系ポリマー（メチルメタクリレート-ブタジエン共重合体）、SBR系ポリマー（スチレン-ブタジエン共重合体）、ウレタン系ポリマー、エポキシ系ポリマー、EVA系ポリマー（エチレン-酢酸ビニル共重合体）、メラミン系ポリマー、尿素系ポリマーまたはオレフィン系ポリマー等である。さらに、アクリル系ポリマーは長期にわたる記録シートの耐黄変性に優れるという特徴から、より好ましい態様である。

【0023】カチオン性有機粒子のさらに好ましい態様としては、（A）アクリル酸アルキルエステル系モノマー及び／又はメタクリル酸アルキルエステル系モノマーと、（B）アミノ基含有アクリレート系モノマー及び／又はアミノ基含有メタクリレート系モノマー、さらに（C）その他の共重合可能なモノマーとを共重合して得られる、カチオン性有機粒子である。

【0024】以下、それぞれの熱可塑性ポリマーについてより具体的に説明する。

（A）アクリル酸アルキルエステル系モノマー及び／又はメタクリル酸アルキルエステル系モノマーの具体例としては、例えば、アクリル酸エステル類；メチルアクリレート、エチルアクリレート、イソプロピルアクリレート、n-ブチルアクリレート、イソブチルアクリレート、n-アミルアクリレート、イソアミルアクリレート、n-ヘキシルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、オクチルアクリレート、デシルアクリレート、ドデシルアクリレート、オクタデシルアクリレート、シクロヘキシルアクリレート、フェニルアクリレート、ベンジルアクリレート等、メタクリル酸エステル類；メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、イソプロピルメタクリレート、n-ブチルメタクリレート、イソブチルメタクリレート、n-アミルメタクリレート、イソアミルメタクリレート、n-ヘキシルメタク

リレート、2-エチルヘキシルメタクリレート、オクチルメタクリレート、デシルメタクリレート、ドデシルメタクリレート、オクタデシルメタクリレート、シクロヘキシルメタクリレート、フェニルメタクリレート、ベンジルメタクリレート等、その他の炭素原子数1乃至12のアルキルアクリレート、その他の炭素原子数1乃至12のメタクリレート等が挙げられ、これらの1種、又は2種以上を選択することができる。

【0025】（A）としてはベンゼン環を含有しないものが好ましく、より好ましくは、メチルアクリレート、n-ブチルアクリレート、イソブチルアクリレート、エチルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、メチルメタクリレート、n-ブチルメタクリレート、イソブチルメタクリレート、エチルメタクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレートである。ベンゼン環を有するモノマーは耐黄変性に問題が生じる場合がある。

【0026】（B）アミノ基含有アクリレート系モノマー及び／又はアミノ基含有メタクリレート系モノマーの具体例としては、例えば、N、N-ジメチルアミノエチルアクリレート、N、N-ジメチルアミノエチルメタクリレート、N、N-ジメチルアミノプロピルアクリレート、N、N-ジメチルアミノプロピルメタクリレート、N、N-t-ブチルアミノエチルアクリレート、N、N-t-ブチルアミノエチルメタクリレート、N、N-モノメチルアミノエチルアクリレート、N、N-モノメチルアミノエチルメタクリレート等のアミノアルキルアクリレート又はアミノアルキルメタクリレート類；N、N-ジメチルアクリルアミド、N、N-ジメチルメタクリルアミド、N、N-ジエチルアクリルアミド、N、N-ジエチルメタクリルアミド、N、N-ジメチルアミノプロピルアクリルアミド、N、N-ジメチルアミノプロピルメタクリルアミド、N、N-ジメチルアミノエチルアクリルアミド、N、N-ジメチルアミノエチルメタクリルアミド、N-イソプロピルアクリルアミド等のN-アミノアルキルアクリルアミド又はN-アミノアルキルメタクリルアミド類；ハロゲンとして塩素、臭素、ヨウ素等であるハロゲン化メチル基、ハロゲン化エチル基、ハロゲン化ベンジル基等で4級塩化された、上記アミノアルキルアクリレート又はアミノアルキルメタクリレート類と、N-アミノアルキルアクリルアミド又はN-アミノアルキルアクリルアミド類の4級塩類；アクリロイルモルホリン、2-（2'-ヒドロキシ-5'-メタクリロイルオキシエチルフェニル）-2H-ベンゾトリアゾール、2-（2'-ヒドロキシ-5'-メタクリロイルオキシフェニル）-ベンゾトリアゾール、2-ヒドロキシ-4-（2-メタクリロイルオキシ）エトキシベンゾフェノン、2-（2'-ヒドロキシ-5'-メタクリロイルオキシフェニル）-5-クロロベンゾトリアゾール、1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ビベリジルメタクリレート、2, 2, 6, 6-テトラメチル-4

ービペリジルメタクリレート等が挙げられ、これらの1種、又は2種以上を選択することができる。

【0027】(C) その他の共重合可能なモノマーの具体例としては、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、マレイン酸、フマル酸、無水アクリル酸、無水メタクリル酸、無水マレイン酸、無水イタコン酸、無水フマル酸等の不飽和カルボン酸類；2-ヒドロキシエチルアクリレート、ヒドロキシプロピルアクリレート、4-ヒドロキシブチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、ヒドロキシプロピルメタクリレート、4-ヒドロキシブチルメタクリレート等の水酸基含有ビニル類；スチレン、2-メチルスチレン、*t*-ブチルスチレン、クロルスチレン、ビニルアニソール、ビニルナフタレン、ジビニルベンゼン等の芳香族ビニル類；、アクリルアミド、メタクリルアミド、*N*-メチロールメタクリルアミド、*N*-メチロールアクリルアミド、ジアセトンアクリルアミド、マレイン酸アミド等のアミド類；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル等のビニルエステル類；塩化ビニリデン、フッ化ビニリデン等のハロゲン化ビニリデン類；塩化ビニル、ビニルエーテル、ビニルケトン、ビニルアミド、クロロブレン、エチレン、プロピレン、イソブレン、ブタジエン、クロロブレン、ビニルピロリドン、2-メトキシエチルアクリレート、2-エトキシエチルアクリレート、グリシジルアクリレート、グリシジルメタアクリレート、アリルグリシジルエーテル、アクリロニトリル、メタアクリロニトリル、エチレングリコールジメタクリレート、ジエチレングリコールジメタクリレート、トリエチレングリコールジメタクリレート、ポリエチレングリコールジメタクリレート、ポリプロピレングリコールジメタクリレート、ネオペンチルグリコールジメタクリレート、1, 3-ブチレングリコールジメタクリレート、1, 6-ヘキサジオールジメタクリレート、ネオペンチルグリコールジメタクリレート、ポリエチレングリコールジアクリレート、1, 6-ヘキサジオールジアクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、トリプロピレングリコールジアクリレート、ポリプロピレングリコールジアクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、テトラメチロールメタントリアクリレート、テトラメチロールメタンテトラアクリレート、アリルメタアクリレート、ジシクロペンチルアクリレート、ジシクロペンチルオキシエチルアクリレート、イソプロペニル- α , α -ジメチルベンジルイソシアネート、アリルメルカプタン等、が挙げられ、これらの1種、又は2種以上を選択することができる。

【0028】ここで、(C) としては、染料に対して強い相互作用を及ぼす官能基、例えば水素結合能を有する官能基を有するモノマーが、耐光性に優れるため好ましく、例えば、不飽和カルボン酸類、水酸基含有ビニル

類、芳香族ビニル類、アミド類等が挙げられる。さらに、耐黄変性に優れるものとして、不飽和カルボン酸類、水酸基含有ビニル類がより好ましい。

【0029】また(A) アクリル酸アルキルエステル系モノマー及び/又はメタクリル酸アルキルエステル系モノマーと、(B) アミノ基含有アクリレート系モノマー及び/又はアミノ基含有メタクリレート系モノマー、さらに(C) その他の共重合可能なモノマーの構成比率は、総重量を基準とした場合、(A) が10重量%~98重量%、(B) が2重量%~90重量%、(C) が0重量%~30重量%であることが好ましく、より好ましくは(A) が40重量%~94重量%、(B) が6重量%~60重量%、(C) が0重量%~30重量%で、さらに好ましくは(A) が60重量%~94重量%、(B) が6重量%~40重量%、(C) が0重量%~30重量%である。

【0030】(A) が、カチオン性有機粒子の親水性が高まり、耐水性やインク吸収性が低下する場合があります、

(A) が、インク染料の固定化が劣り易いため発色濃度が低下する場合があります。

【0031】また、(B) が、インク染料の固定化が不足し易くなることにより、発色濃度や耐水性が低下する場合があります、(B) が、カチオン性有機粒子の親水性が高まり耐水性が低下する場合や、微細な空隙が減少することによりインク吸収性が低下する場合があります。

【0032】[カチオン性有機粒子の分子量] 本発明のカチオン性有機粒子の重量平均分子量小さいと、カチオン性有機粒子の変形が起こりやすく空隙が減少し、インク吸収性が低下する場合があります。そこで重量平均分子量として60000以上が好ましく、より好ましくは100000以上である。

【0033】[カチオン性有機粒子の粒子径] 本発明のカチオン性有機粒子の平均粒子径が小さすぎると、微細な空隙が減少しインク吸収性が低下する場合があります、大きいすぎると表面の平滑性が劣り易く光沢が低下する場合があります。そこで、この平均粒子系は0.01 μ m~1 μ mが好ましく、より好ましくは0.05 μ m~0.5 μ mである。

【0034】[カチオン性有機粒子のガラス転移温度(T_g)] 本発明のカチオン性有機粒子のガラス転移温度が低いと、表層の微細な空隙が減少し易く、インク吸収性が低下する場合があります。そこでガラス転移温度は65℃以上が好ましく、より好ましくは75℃以上である。また、塗設層を乾燥させる場合に、乾燥温度が高いと微細な空隙が減少するため、乾燥温度を下げなくてはならず、生産効率が低下する場合があります。

【0035】なお、本明細書におけるガラス転移温度は、JIS K 7121に基づきDSC曲線から求めることができる。

【0036】[カチオン性有機粒子の製造方法] 本発明

において使用するカチオン性有機粒子は、従来より公知の乳化重合法、あるいは機械乳化法に基づき製造することができる。例えば乳化重合法では、分散剤と開始剤の存在下で、各種モノマーを一括で仕込み重合する方法、モノマーを連続的に供給しながら重合する方法がある。その際の重合温度としては通常30～90℃で行われ、実質的に有機粒子の水分散体が得られる。

【0037】ここで好ましく使用される分散剤としては、カチオン性界面活性剤及び／又はノニオン性界面活性剤が挙げられる。以下、詳しく説明する。

【0038】カチオン性界面活性剤の具体例としては、例えば、ラウリルトリメチルアンモニウムクロライド、ステアリルトリメチルアンモニウムクロライド、セチルトリメチルアンモニウムクロライド、ジステアリルジメチルアンモニウムクロライド、アルキルベンジルジメチルアンモニウムクロライド、ラウリルベタイン、ステアリルベタイン、ラウリルジメチルアミノオキシド、ラウリルカルボキシメチルヒドロキシエチルイミダゾリウムベタイン、ココナットアミンアセテート、ステアリルアミンアセテート、アルキルアミンジアジニウムポリオキシエタノール、アルキルピコリニウムクロライド等が挙げられ、これらの1種、又は2種以上を選択することができる。

【0039】ノニオン性界面活性剤の具体例としては、例えば、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンオクタフルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル、オキシエチレン・オキシプロピレンブロックコポリマー、tert-オクタフルフェノキシエチルポリエトキシエタノール、ノニルフェノキシエチルポリエトキシエタノール等が挙げられ、これらの1種、又は2種以上を選択することができる。

【0040】また、分散剤としてカチオン系水溶性ポリマー及び／又はノニオン系水溶性ポリマーも使用できる。カチオン系水溶性ポリマーとしては、カチオン化ポリビニルアルコール、カチオン化澱粉、カチオン化ポリアクリルアミド、カチオン化ポリメタクリルアミド、ポリアミドポリウレア、ポリエチレンイミン、アリアルアミン又はその塩の共重合体、エピクロルヒドリン-ジアルキルアミン付加重合体、ジアリルアルキルアミン又はその塩の重合体、ジアリルジアルキルアンモニウム塩の重合体、ジアリルアミン又はその塩と二酸化イオウ共重合体、ジリルジアルキルアンモニウム塩-二酸化イオウ共重合体、ジアリルジアルキルアンモニウム塩とジアリルアミン又はその塩もしくは誘導体との共重合体、ジアルキルアミノエチル(メタ)アクリレート4級塩の重合体、ジアリルジアルキルアンモニウム塩-アクリルアミド共重合体、アミン-カルボン酸共重合体等が挙げられ、これらの1種、又は2種以上を選択することができる。

【0041】ノニオン系水溶性ポリマーとしては、ポリビニルアルコール又はその誘導体；酸化澱粉、エーテル化澱粉、リン酸エステル化澱粉等の澱粉誘導体；ポリビニルピロリドン又は酢酸ビニルを共重合させたポリビニルピロリドン等のポリビニルピロリドン誘導体；その誘導体カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシメチルセルロース等のセルロース誘導体；ポリアクリルアミド又はその誘導体；ポリメタクリルアミド又はその誘導体；ゼラチン、カゼイン等が挙げられ、これらの1種、又は2種以上を選択することができる。分散剤の使用量は特に制限されないが、通常、共重合させるモノマーの全重量を基準として0.02～20重量%である。

【0042】重合に使用される開始剤としては、通常のラジカル開始剤が使用でき、具体例としては、例えば、過酸化水素；過硫酸アンモニウムや過硫酸カリウム等の過硫酸塩；クメンハイドロパーオキシド、t-ブチルハイドロパーオキシド、ベンゾイルパーオキシド、t-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、t-ブチルパーオキシベンゾエート、ラウロイルパーオキシド等の有機過酸化物；アゾビスイソブチロニトリル、2, 2'-アゾビス(2-アミジノプロパン)二塩酸塩、2, 2'-アゾビス[2-(N-フェニルアミジノ)プロパン]二塩酸塩、2, 2'-アゾビス[2-(N-(4-クロロフェニル)アミジノ)プロパン]二塩酸塩、2, 2'-アゾビス[2-(N-(4-ヒドロキシフェニル)アミジノ)プロパン]二塩酸塩、2, 2'-アゾビス[2-(N-ベンジルアミジノ)プロパン]二塩酸塩、2, 2'-アゾビス[2-(N-アリルアミジノ)プロパン]二塩酸塩、2, 2'-アゾビス[2-(N-(2-ヒドロキシエチル)アミジノ)プロパン]二塩酸塩、2, 2'-アゾビス[2-メチル-N-(1, 1-ビス(ヒドロキシメチル)-2-ヒドロキシエチル)プロピオンアミド]、2, 2'-アゾビス[2-メチル-N-(1, 1-ビス(ヒドロキシメチル)エチル)プロピオンアミド]、2, 2'-アゾビス[2-メチル-N-(2-ヒドロキシエチル)プロピオンアミド]、2, 2'-アゾビス(イソブチルアミド)二水和物、等のアゾ化合物；あるいはこれらと鉄イオン等の金属イオン及びナトリウムスルホキシレート、ホルムアルデヒド、ピロ亜硫酸ソーダ、亜硫酸水素ナトリウム、L-アスコルビン酸、ロンガリット等の還元剤との組み合わせによるレドックス開始剤等が挙げられ、これらの1種、又は2種以上を選択することができる。一般的な開始剤の使用量は、共重合させるモノマーの全重量を基準として0.1～5重量%である。また、必要に応じてt-ドデシルメルカプタン、n-ドデシルメルカプタン等のメルカプタン類、アリルスルホン酸、メタアリルスルホン酸及びこれ等のソーダ塩等のアリル化合物などを分子量調節剤として使用することも可能である。

【0043】[カチオン性有機粒子の含有量] 本発明のカチオン性有機粒子を含有する層における、カチオン性有機粒子の含有量は、少ないとインク染料の固定化が不足し易くなり、発色濃度や耐水性が低下する場合がある。この点で31~100重量%が好ましく、より好ましくは、51~100重量%、さらに好ましくは、71~100重量%である。

【0044】[その他添加剤] 本発明のカチオン性有機粒子を含有する層には、表面強度や光沢を向上させる目的で、バインダー機能を有するポリマーを含有させてもよい。バインダー機能を有するポリマーとしては、例えば、水溶性ポリマーや、水不溶性ポリマーの水分散体などが挙げられる。以下に詳しく述べる。

【0045】水溶性ポリマーとしては、例えば、カチオン系水溶性ポリマーである、カチオン化ポリビニルアルコール、カチオン化澱粉、カチオン化ポリアクリルアミド、カチオン化ポリメタクリルアミド、ポリアミドポリウレア、ポリエチレンイミン、アリルアミン又はその塩の共重合体、エピクロルヒドリン-ジアルキルアミン付加重合体、ジアリルアルキルアミン又はその塩の重合体、ジアリルジアルキルアンモニウム塩の重合体、ジアリルアミン又はその塩と二酸化イオウ共重合体、ジリルジアルキルアンモニウム塩-二酸化イオウ共重合体、ジアリルジアルキルアンモニウム塩とジアリルアミン又はその塩もしくは誘導体との共重合体、ジアルキルアミノエチル(メタ)アクリレート4級塩の重合体、ジアリルジアルキルアンモニウム塩-アクリルアミド共重合体、アミン-カルボン酸共重合体等が挙げられる。

【0046】また、ノニオン系水溶性ポリマーである、ポリビニルアルコール又はその誘導体；酸化澱粉、エーテル化澱粉、リン酸エステル化澱粉等の澱粉誘導体；ポリビニルピロリドン又は酢酸ビニルを共重合させたポリビニルピロリドン等のポリビニルピロリドン誘導体；その誘導体カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシメチルセルロース等のセルロース誘導体；ポリアクリルアミド又はその誘導体；ポリメタクリルアミド又はその誘導体；ゼラチン、カゼイン等が挙げられる。

【0047】さらに水不溶性ポリマーの水分散体としては、例えば、カチオン性及び/又はノニオン性のアクリル系ポリマー(アクリル酸エステル及び/又はメタクリル酸エステルの重合体又は共重合体)、MBR系ポリマー(メチルメタクリレート-ブタジエン共重合体)、SBR系ポリマー(スチレン-ブタジエン共重合体)、ウレタン系ポリマー、エポキシ系ポリマー、EVA系ポリマー(エチレン-酢酸ビニル共重合体)の水分散体等が挙げられる。

【0048】特に耐黄変性に優れるという特徴から、ポリビニルアルコール、カチオン化ポリビニルアルコール、アクリル系ポリマー(アクリル酸エステル及び/又はメタクリル酸エステルの重合体又は共重合体)の水分

散体が好ましい。また、水分散体の場合には、ポリマーのガラス転移温度は60℃以下が好ましい。

【0049】これらのバインダー機能を有するポリマーの使用量は多すぎると、空隙が減少し易くインク吸収性が低下する場合がある。そこでこのポリマーの量はカチオン性有機粒子に対して0~50重量部が好ましく、より好ましくは、0~35重量部、さらに好ましくは、0~20重量部である。

【0050】さらに、本発明のカチオン性有機粒子を含有する層には、無機粒子を含有してもよい。無機粒子としては、具体的には、例えば、軽質炭酸カルシウム、重質炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、カオリン、クレ-、タルク、硫酸カルシウム、硫酸バリウム、二酸化チタン、酸化亜鉛、水酸化亜鉛、硫化亜鉛、炭酸亜鉛、ハイドロタルサイト、珪酸アルミニウム、ケイソウ土、珪酸カルシウム、珪酸マグネシウム、合成非晶質シリカ、コロイダルシリカ、アルミナ、コロイダルアルミナ、擬ベーマイト、水酸化アルミニウム、リトボン、ゼオライト、水酸化マグネシウム等が挙げられる。高い空隙率を得てインク吸収性を向上させるためには、シリカやアルミナが好ましく、より好ましくは1次粒子径が100nm以下の微粒子である。

【0051】本発明のカチオン性有機粒子が含有される層に、これらの無機粒子を含有させる場合には、無機粒子がカチオン性有機粒子に対して多すぎると、退色性、耐黄変性が低下する場合がある。その点でカチオン性有機粒子100重量部に対して、無機粒子1~300重量部が推奨され、好ましくは1~190重量部、より好ましくは1~120重量部、さらに好ましくは1~90重量部である。また本発明のカチオン性有機粒子は、実質的に無機粒子を含有していなくてもインク吸収性と光沢に優れるため、必ずしも無機粒子を含有する必要はない。さらに、その他に、本発明のカチオン性有機粒子を含有する層には、帯電防止剤、酸化防止剤、乾燥紙力増強剤、湿潤紙力増強剤、耐水化剤、防腐剤、紫外線吸収剤、光安定化剤、蛍光増白剤、着色顔料、着色染料、浸透剤、発泡剤、離型剤、抑泡剤、消泡剤、流動性改良剤、増粘剤、顔料分散剤、カチオン性定着剤等を含んでもよい。

【0052】[プリンタブル光記録媒体の構成] 本発明におけるプリンタブル光記録媒体の好ましい構成例としては、カチオン性有機粒子の含有される層がインクを受理する層に含有されていること、または、プリンタブル光記録媒体のプリンタブル面側の最外層にあることが好ましい。本発明のカチオン性有機粒子を含有する層厚は、通常、光記録媒体上に、1~20μmであるが、特に制限されるものではない。また、光記録媒体上にインク吸収性の優れるインク受理層を設け、さらにその上層に本発明であるカチオン性有機粒子を含有する層を設けることによって、本発明のプリンタブル光記録媒体を得る

ことが可能である。本発明において用いられる光記録媒体の構成は、透明基板、記録層、金属反射層、2層以上の保護層からなり、プリンタブル特性を向上させるために下地層やさらに下地層の耐候性を高める保護層を積層させても良い。

【0053】本発明において用いられる基板は光によって再生記録を行うため透明ならばいかなる材質でも使用できる。例えばポリカーボネート樹脂、アクリル樹脂、ポリスチレン樹脂、塩化ビニル樹脂、エポキシ樹脂、ポリエステル樹脂、ポリオレフィン等の高分子材料、ガラスなどの無機材料等が例示できるが、これらに限定されるものではないが、これらの中で基板の機械的強度、グループや再生専用信号などの付与のしやすさ、経済性の点からポリカーボネート樹脂、アクリル樹脂、ポリオレフィン樹脂が望ましく、特にポリカーボネート樹脂がより望ましい。これらの基板の形状は板状でもフィルム状でもよく、また、円形やカード状でもよい。また、これらの基板表面には記録位置を表す案内溝やビット、一部再生専用の情報等のためのビットを有していても良い。これらの溝やビット等は、通常スタンプを用い、公知の方法にて形成される。

【0054】本発明に用いられる記録層は、シアニン系、フタロシアニン系、アゾ系などの有機色素を用いるのが一般的である。これらの色素は溶剤に対する溶解性のためや記録特性等のために各種の置換基で置換されている。また、これらの色素は1種類または2種類以上を混合して用いることもできる。前記した色素を含有する記録層は通常スピンコート、スプレーコート、ディップコート等の塗布方法によって成膜することができる。上記色素を塗布法により成膜する際は樹脂基板にダメージを与えない溶剤、すなわち基板用樹脂を実質的に溶解しない溶剤に色素を溶解して塗布すれば良い。

【0055】本発明において記録層の膜厚は通常50～200nmが好ましい。色素を含有する記録層を成膜する際には前記した色素の他にニトロセルロース、エチルセルロース、アクリル樹脂、ポリスチレン樹脂、ウレタン樹脂等の樹脂やレベリング剤、消泡剤等を本発明の効果を損なわない範囲において併用することもできる。記録層としては、主に有機色素を含有するものについて記述しているが、本発明は無機物やポリマーあるいは金属を記録層として用いた媒体についても適用できることは明かである。

【0056】本発明における記録層の上に設けられた反射層としては、金、銀、アルミニウムあるいはこれらの合金のような高反射率の金属膜が用いられる。これらの金属の反射層は蒸着、スパッタ等の方法で成膜することができる。また、これらの反射層の膜厚は通常500～2000Å程度が好ましい。反射層は多層積層することも可能である。

【0057】上記の反射層上に保護層を設ける。例えば

アクリレート系やメタクリレート系の一般的なラジカル反応で重合するもの、エポキシ系のように光でカチオン重合を行うもの等がある。これらの樹脂は単独で重合させても良いしモノマー、オリゴマーを混合させても良い。また、溶剤で希釈して塗布することも可能である。その中でも作業性の点からUV硬化型が望ましい。保護層を形成する際、スピンコート、ディップコート、バーコート、スクリーン印刷等の方法で行われるが、作業性の面からスピンコート法がとられる場合が多い。これらの膜厚は1μmから100μmの膜厚で使われるが、1～20μmが望ましい。保護層は、2層だけでなく、例えばその耐スクラッチ性を向上させるために3層以上の保護層を積層してもよい。

【0058】[プリンタブル光記録媒体の製造方法]本発明のプリンタブル光記録媒体は、記録再生光の透過する面と反対側の面に、カチオン性有機粒子を含んだ塗被組成物を塗布し、これを乾燥させて層を形成することによって製造される。塗工液の塗布方法に限定はなく、例えば、スピンコート、ディップコート、バーコート、スクリーン印刷等の方法で行われるが、作業性の面からスピンコート法がとられる場合が多い。

【0059】

【発明の効果】本発明によれば、高光沢でインクジェットプリンターのインク吸収性に優れ、且つ、発色濃度、耐水性、耐光性、耐黄変性に優れたプリンタブル光記録媒体を提供することができる。また、熱可塑性のカチオン性有機粒子がプリンタブル表面に存在するため、表面の加熱カレンダー処理が可能であり、更に光沢性を向上させることが可能である。

【0060】以下に、本発明の実施例を挙げて説明するが、本発明はこれらの例に限定されるものではない。又、実施例において示す部及び％は、特に明示しない限り重量部及び重量％を示す。

【0061】[実施例1]

<カチオン性有機粒子の作製>脱イオン水195.9部とステアリルトリメチルアンモニウムクロライド0.1部を反応容器に仕込み、窒素気流下で70℃に昇温し、2,2'-アゾビス(2-アミジノプロパン)二塩酸塩0.6部を添加した。これとは別に、メチルメタアクリレート74.0部、n-ブチルアクリレート10.0部、N,N-ジメチルアミノプロピルアクリルアミドのメチルクロライド4級塩16.0部を脱イオン水40部中にステアリルトリメチルアンモニウムクロライド0.3部を使って乳化させた乳化混合物を作り、この乳化混合物を4時間で反応容器に滴下して、その後、更に同温度で4時間保持した。続けて2,2'-アゾビス(2-アミジノプロパン)二塩酸塩0.1部を添加し、さらに同温度で3時間保持して重合を完結させた。その結果、カチオン性有機粒子が水に分散したエマルジョン組成物が得られ、不揮発分30%、pH5、光散乱測定による

平均粒子径 199 nm、及び JISK 7121 に基づき DSC 曲線より求めたガラス転移温度は 85.0℃であった。

【0062】＜プリンタブル光記録媒体の作製＞1層以上の非水性保護コート層を有する光記録媒体に、絶乾状態で 7~10 μ m の塗工厚量になるように、スピンコーターを使用してカチオン性有機粒子が水に分散したエマルション組成物を塗工し、温度が 120℃の温度で 60 秒間乾燥させた。その結果、実施例 1 のプリンタブル光記録媒体得られた。このプリンタブル面は、表 1 に示すように、吸液量が、0.10~4.00 μ l の範囲にあり、インク吸収性に優れ、且つ角度 75°における光沢度が 71 の高光沢であり、インクジェットインクのにじみが僅か 100 μ m と小さく、インクジェット印刷性に優れ、且つ発色性、耐水性、耐光性、耐黄変性に優れたプリンタブル光記録媒体であった。

【0063】[実施例 2]

＜プリンタブル光記録媒体の作製＞1層以上の非水性保護コート層を有する光記録媒体に、インクジェット受水性を有する紫外線硬化インキ（商品名 UV SP-00131 KM JR INK；帝国インキ（株）製）をスクリーン印刷により塗工後、紫外線を照射して硬化し、厚さ 15 μ m のプリンタブル層を有する光記録媒体を作製し、さらにこの上層に、実施例 1 で作製したカチオン性有機粒子が水に分散したエマルション組成物を、絶乾状態で 7~10 μ m の塗工厚量になるようスピンコーターを使用して塗工したあと、120℃の温度で 60 秒間乾燥させた。その結果、実施例 2 のプリンタブル光記録媒体が得られた。

【0064】このプリンタブル面は、表 1 に示すように、吸液量が、0.10~4.00 μ l の範囲にあり、インク吸収性に優れ、且つ角度 75°における光沢度が 72 の高光沢であり、インクジェットインクのにじみが僅か 100 μ m と小さく、インクジェット印刷性に優れ、且つ発色性、耐水性、耐光性に優れたプリンタブル光記録媒体であった。

【0065】[実施例 3]

＜アニオン性有機粒子の作製＞脱イオン水 195.9 部とドデシルベンゼンスルホン酸ソーダ 0.1 部を反応容器に仕込み、窒素気流下で 70℃に昇温し、過硫酸カリウム 0.5 部を添加した。これとは別に、メチルメタアクリレート 74.0 部、n-ブチルアクリレート 10.0 部、メタクリル酸 16.0 部を脱イオン水 40 部中にドデシルベンゼンスルホン酸ソーダ 0.3 部を使って乳化させた乳化混合物を作り、この乳化混合物を 4 時間で反応容器に滴下して、その後、更に同温度で 4 時間保持し重合を完結させた。その結果、アニオン性有機粒子が水に分散したエマルション組成物が得られ、不揮発分 30%、pH 2、光散乱測定による平均粒子径 120 nm、及び JISK 7121 に基づき DSC 曲線より求め

たガラス転移温度は 86.2℃であった。

【0066】＜プリンタブル光記録媒体の作製＞カチオン性有機粒子が水に分散したエマルション組成物を、アニオン性有機粒子が水に分散したエマルション組成物に置き換えた以外は、実施例 1 の＜プリンタブル光記録媒体の作製＞と全く同様な方法により、プリンタブル光記録媒体を作製した。その結果、実施例 3 のプリンタブル光記録媒体が得られた。このプリンタブル面は、表 1 に示すように、吸液量が、0.10 μ l 以下であり、インク吸収性に劣る。また、角度 75°における光沢度は 60 であり高光沢ではあるが、インクジェットインクのにじみが 500 μ m と比較的大きく、インクジェット印刷性、発色性、耐水性、耐光性、耐黄変性は実施例 1 および実施例 2 には及ばなかった。

【0067】[実施例 4] プ린タブル光記録媒体の作製において、実施例 2 で作製したカチオン性有機粒子が水に分散したエマルション組成物を塗工しない他は同様とした、プリンタブル光記録媒体を作製した。その結果、実施例 4 のプリンタブル光記録媒体が得られた。このプリンタブル面は、表 1 に示すように、吸液量が、0.10~4.00 μ l の範囲にあり、インク吸収性には優れるが、角度 75°における光沢度が 30 であった。また、インクジェットインクのにじみが 300 μ m と実施例 1 及び実施例 2 のプリンタブル面のインクジェット印刷性には及ばなかった。発色性、耐水性、耐光性、耐黄変性も実施例 1、2 ほどは得られてはいなかった。

【0068】[評価方法] これらのプリンタブル光記録媒体の品質評価結果を表 1 に示す。評価は以下の方法により行った。

＜吸液量の測定方法＞吸液量の測定は、FIBRO 社製 DAT（動的吸収特性試験器）1100 DAT MK II 機を用いて行い、体積単位で表される吸液量（ μ l）と、単位面積あたりの吸液量（ μ l/cm²）を測定した。具体的には、まず、試料表面に 4 μ l の純水を滴下し、滴下後の状態をビデオ撮影した。その後、ビデオ画像から 0.1 秒後の着滴した液滴の接触角と直径から試料表面に残存する液量を算出し、この量と滴下した液滴量の差から吸液量を算出した。さらに、この値を着滴した液滴の直径から算出される接触面積で除することで、単位面積あたりの吸液量（ μ l/cm²）を算出した。具体的な算出式は以下の通りである。

単位面積あたりの吸液量（ μ l/cm²）＝吸液量（ μ l）／〔（液滴の直径（cm）／2）²× π 〕

＜光沢の測定方法＞光沢の測定は、JIS Z 8741 に基づき、変角光沢計 GM-3D 型（村上色彩技術研究所社製）を使用して、プリンタブル面の角度 75°での光沢度を測定した。

【0069】＜発色濃度の測定方法＞市販のインクジェットプリンター（プリメイラ社製、Signature

III) を用いて、プリンタブル面に黒色のベタ印刷を行い、ベタ部の光学反射濃度をマクベス濃度計 (RD-918) で測定した。

【0070】＜インク吸収性の測定方法＞市販のインクジェットプリンター (プリメイラ社製、Signature III) を用いて、プリンタブル面にイエローインク、マゼンダインク、シアンインク、を縦方向にベタ印刷し、プリンターから排出された直後に、PPC用紙を押しつけて、インクがPPC用紙へ転写される度合いを目視で評価した。評価基準は以下の通りである。

○：インクの転写がなく、インク吸収性に優れる。

△：インクの転写がわずかにあるが、インク吸収性が実用レベルである。

×：インクの転写が多く、△に及ばない。

【0071】＜インクにじみの測定方法＞市販のインクジェットプリンター (プリメイラ社製、Signature III) を用いて、プリンタブル面に赤色及び黒色のベタ印刷を隣り合わせになるように行い、その隣り合わせた接触部分の黒色が赤色に浸透し、滲んだ距離を光学顕微鏡で測定した。

【0072】＜耐水性の測定方法＞市販のインクジェットプリンター (プリメイラ社製、Signature I II) を用いて、プリンタブル面に黒色で文字印刷を行い、これを30℃の市水に2分間浸漬して評価した。に

じみ等の浸漬後の印字状態を目視で判定した。評価基準は以下の通りである。

○：にじみや発色濃度の変化がほとんどない。

△：にじみや発色濃度の低下がわずかにあるが、実用レベルである。

×：にじみや発色濃度の低下があり、△に及ばない。

【0073】＜耐光性の測定方法＞市販のインクジェットプリンター (プリメイラ社製、Signature I II) を用いて、マゼンタインクのベタ印刷を行った。キセノンフェードメーターを用いて、印刷したプリンタブル光記録媒体に100時間光照射し、光照射前に対する光照射後の光学反射濃度の残存率を耐光性とした。光学反射濃度はマクベス濃度計 (RD-918) で測定した。

【0074】＜耐黄変性の測定方法＞カーボンアークフェードメーターを用いて、印刷していない記録シートに7時間光照射し、光照射した前後の色差を測定した。色差 (ΔE) は $L^*a^*b^*$ (CIEに準拠した表示方法) に従って、光照射前後の色測定した結果を基に、 $\Delta E = \{(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2\}^{1/2}$ で算出した。色差が大きいくほど色劣化が生じていることを示す。

【0075】

【表1】

| | 吸液量 | | 光沢 | にじみ距離 μm | インク 吸収性 | 発色濃度 | 耐水性 | 耐光性 % | 耐黄変性 ΔE |
|------|---------|--------------|----|------------------|------------|------|-----|----------|--------------------|
| | μl | $\mu l/cm^2$ | | | | | | | |
| 実施例1 | 3.05 | 1.1 | 71 | 100 | ○ | 2.28 | ○ | 79.8 | 1.1 |
| 実施例2 | 3.21 | 1.2 | 72 | 100 | ○ | 2.35 | ○ | 70.0 | 1.9 |
| 実施例3 | 0.03 | 0.05 | 60 | 500 | × | 1.71 | × | 69.5 | 1.2 |
| 実施例4 | 1.1 | 0.08 | 30 | 300 | △ | 1.5 | △ | 65.0 | 2.1 |

フロントページの続き

(51)Int. Cl.⁷

識別記号

B41J 2/01

C09D 5/00

201/00

FI

C09D 5/00

201/00

B41J 3/04

ターマコード (参考)

Z

101Y

(72)発明者 星野 太

千葉県袖ヶ浦市長浦580-32三井化学株式会社内

(72)発明者 石田 忠

千葉県袖ヶ浦市長浦580-32三井化学株式会社内

Fターム (参考) 2C056 F006

4J038 BA021 BA091 BA121 BA191

CA041 CA051 CA052 CB002

CB021 CF032 CC001 CG142

CG171 CH202 CI132 CK031

DA162 DB001 DB002 DD001

DD002 DI011 GA09 MA02

MA13 MA14 NA03 NA04 NA06

PB03 PB11 PC08

5DD29 HA05 HA07 LA04 LB03 LB13

LC14 PA02